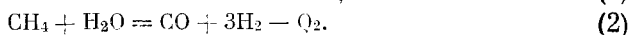
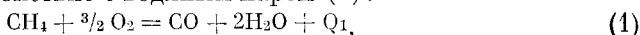


Член-корреспондент АН СССР М. Г. СЛИНЬКО, В. С. БЕСКОВ,
Ю. Л. ВЯТКИН, Е. А. ИВАНОВ

ЧИСЛО И УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ НА НЕПОРИСТОМ ЗЕРНЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ

В работах (¹⁻³) было определено количество стационарных режимов на непористом зерне катализатора. Для простой экзотермической реакции первого порядка существует три стационарных режима, обусловленные процессами тепло- и массопереноса к внешней поверхности зерна, из которых два устойчивых и один неустойчивый, а для простой эндотермической реакции — только один устойчивый стационарный режим. В некоторых важных промышленных процессах (например, парокислородная конверсия метана, окислительное дегидрирование углеводородов и др.) протекают сложные реакции с участием многих веществ как реагентов по нескольким стехиометрически независимым маршрутам. Превращения по стехиометрически независимым маршрутам могут протекать как с выделением, так и с поглощением тепла. Число и устойчивость стационарных режимов при протекании двух реакций — экзо- и эндотермической исследуется в настоящей работе.

В качестве примера взята реакция парокислородной конверсии метана, в которой исходный компонент (метан) расходуется по двум маршрутам: на горение (1) и взаимодействие с водяным паром (2):



Рассмотрим необратимые реакции первого порядка по кислороду (1) и по метану (2). Нестационарный процесс на непористом зерне катализатора с равнодоступной поверхностью без учета стефановского потока описывается системой уравнений (в безразмерной форме)

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\Delta\theta_1}{a} \varepsilon_1(a - x_1) - \Delta\theta_2 \varepsilon_2(1 - x) - \theta, \quad (3)$$

$$dx/dt = \varepsilon_1(a - x_1) + \varepsilon_2(1 - x) - x, \quad (4)$$

$$dx_1/dt = \varepsilon(a - x_1) - x_1 \quad (5)$$

с начальными условиями

$$\theta|_{t=0} = \theta^0, \quad x|_{t=0} = x^0, \quad x_1|_{t=0} = x_1^0.$$

Здесь x, x_1 — степени превращения CH_4 общая и по реакции (1) соответственно; a — соотношение $\text{O}_2 : \text{CH}_4$ в потоке; θ — безразмерная температура по Франк-Каменецкому (³); $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2$ — безразмерные адиабатические разогревы реакций (1) и (2); $\varepsilon_1 = \varepsilon_{01} \exp[\theta/(1 + b_0\theta)]$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{02} \exp[\gamma\theta/(1 + b_0\theta)]$; $\varepsilon_{01} = k_{01}/\beta$, $\varepsilon_{02} = k_{02}/\beta$; k_{01}, k_{02} — константы скорости реакций (1) и (2) при температуре в потоке; β — коэффициент массообмена между поверхностью зерна и потоком; $\gamma = E_2/E_1$, $b_0 = RT_0/E_1$; E_1, E_2 — энергии активаций реакций (1) и (2). В дальнейшем рассмотрим случай $b_0 = 0$. Другие значения b_0 не вносят изменений в качественную картину.

Температура в стационарном состоянии θ^* находится из решения функционального уравнения

$$\Delta\theta_1 = F(\theta), \quad (6)$$

где $F(\theta) = F_1(\theta) + \Delta\theta_2 F_2(\theta)$,

$$F_1(\theta) = \theta(1 + 1/\varepsilon_1(\theta)); \quad (7)$$

$$F_2(\theta) = \kappa[1 + (1 - a)\varepsilon_1(\theta)]/[1 + \kappa\varepsilon_1(\theta)];$$

$$\kappa = \kappa_0 \exp[(\gamma - 1)\theta], \quad \kappa_0 = k_{02}/k_{01}. \quad (8)$$

Параметр κ_0 характеризует избирательность реакции. Количество стационарных режимов равно числу решений уравнения (6) для $\Delta\theta_1 > 0$ и $\theta \geq 0$. Решение зависит от шести безразмерных параметров: ε_{01} , $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$, κ_0 , a , γ . При $\kappa = 0$ (отсутствует эндотермический маршрут) уравнение (6) преобразуется к виду

$$\Delta\theta_1 = F_1(\theta), \quad (9)$$

полученному ранее в (1) для простой экзотермической реакции.

При больших θ , что соответствует полному превращению метана, кривая $F(\theta)$ имеет наклонную асимптоту, имеющую тангенс угла равный 1 и

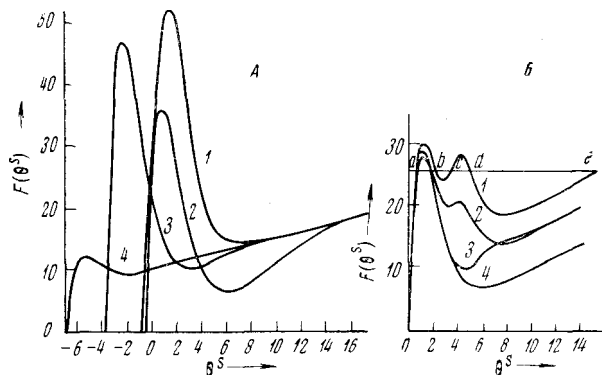


Рис. 1

Рис. 1. Графики $F(\theta)$.

A — $a = 0,6$; $\kappa_0 = 1,0$; $\Delta\theta_2 = 50$;

B — $a = 0,5$; $\gamma = 2,0$; $\varepsilon_{01} = 0,0135$;

	1	2	3	4
γ	2,0	0,5	0,5	1,0
ε_{01}	0,05	0,01	0,5	200

	1	2	3	4
$\Delta\theta_2$	20	12	12	12
κ_0	0,025	0,025	0,001	0

Рис. 2. Минимальные значения $\varepsilon_{01}^{\min}$ существования единственных режимов $a = 0,5$:

	1	2	3	4
$\Delta\theta_2$	12	6	18	12
γ	1	1	1	2

отсекающую на оси абсцисс отрезок $(1 - a)\Delta\theta_2$. Для простой экзотермической реакции, как и в (1, 2), функция $F_1(\theta)$ имеет асимптоту, проходящую через начало координат.

На рис. 1 представлены типичные графики зависимости для различных значений параметров процесса. В большинстве случаев, как и для простой экзотермической реакции, рассматриваемый процесс может иметь 1 или 3 стационарных режима. Однако одновременное протекание экзо- и эндотермических реакций вносит ряд особенностей.

В зависимости от соотношения скоростей и тепловыделений реакций (1) и (2) температура поверхности θ^s может быть больше ($\theta^s > 0$) и меньше ($\theta^s < 0$) температуры потока. Может оказаться, что все три стационарных режима имеют $\theta^s < 0$, когда вклад эндотермической реакции является подавляющим ($\gamma \geq 1$ и $\kappa_0 \geq 10$). Может существовать также режим с $\theta^s = 0$.

Для исследуемой сложной реакции возможно появление пяти стационарных режимов — кривые 1, 2 на рис. 1B при $\kappa_0 < 0,5$, $\varepsilon_{01} < 0,5$, $\gamma > 1$. В этом случае при малых θ скорость второй реакции мала и поведение $F(\theta)$ аналогично поведению $F_1(\theta)$. В точках a и b на кривой 1 рис. 1B превращения по первой реакции равны соответственно 0,014 и 0,06, а по второй $x_2 = x - x_1$ равны 0,001 и 0,02. Но уже в точке с эндотермическая реакция оказывает существенное влияние (здесь $x_1 = 0,15$ и $x_2 = 0,14$) поскольку с ростом θ ее скорость растет быстрее, чем экзотермической реакции ($\gamma > 1$). Поэтому третий режим соответствует меньшим значениям θ , чем для одной экзотермической реакции (кривая 4 на рис. 1B). Дальнейшее

При отсутствии эндотермического маршрута ($\varepsilon_2 = 0$) устойчивость стационарного решения зависит только от одного условия, а именно от знака производной $dF_1/d\theta$ при температуре θ^s рассматриваемого стационарного режима. При $E_1 \leq E_2$ ($\gamma \geq 1$), если $\varepsilon_{01} + \varepsilon_{02} > 0,05$ или если $\varepsilon_{01} \leq \varepsilon_{02}$, из (12), (13) получаем, что при выполнении первого условия ($r > 0$) в (15), второе выполняется автоматически. Таким образом, как и для простой экзотермической реакции, условие устойчивости в этом случае только одно и определяется знаком производной функции $F(\theta)$ из (6).

При $\gamma < 1$ возможны случаи, когда неустойчивость возникает за счет второго условия в (15). Из трех стационарных режимов при данном наборе параметров два могут быть неустойчивыми. Это возникает при определенном соотношении величин тепловыделений по двух маршрутам. На рис. 1А показано, что при $\gamma = 0,5$ увеличение активности катализатора (ε_{01}) при неизменной избирательности (κ_0) приводит к уменьшению температуры в верхнем стационарном режиме (кривые 2, 3). Для тех значений параметров, при которых были построены эти графики, верхний режим устойчив. Если вклад эндотермической реакции велик (большое $\Delta\theta_2$), то это может привести к неустойчивости верхнего режима из-за невыполнения второго условия в (15). Например, при значениях параметров $\Delta\theta_1 = 779,2$, $\Delta\theta_2 = 2000$, $a = 0,6$, $\varepsilon_{01} = 0,1$, $\kappa_0 = 5$, $\gamma = 0,5$ из трех стационарных решений, расположенных в порядке возрастания $\theta_1^s < \theta_2^s < \theta_3^s$, устойчиво лишь нижнее ($r(\theta_1^s) > 0$; $p(\theta_1^s) > 1$). Оба верхних решения неустойчивы: для среднего $r(\theta_2^s) < 0$, $p(\theta_2^s) < 1$; для верхнего $r(\theta_3^s) > 0$, $p(\theta_3^s) > 1$. Переходный режим из верхнего стационарного состояния имеет в зависимости от величины возмущения монотонный или немонотонный характер (рис. 3).

Для простой экзотермической реакции система (3) — (5) сводится к двум уравнениям. Стационарные режимы лежат на прямой $\theta - \Delta\theta_1 x_1 = 0$, которая является интегральной прямой. В этом случае колебания в системе возникнуть не могут.

Для сложной реакции все стационарные решения лежат на плоскости $\theta + \Delta\theta_2 x - ((\Delta\theta_1)/a + \Delta\theta_2)x_1 = 0$ (17) в пространстве (θ, x, x_1) .

Можно показать, что если уравнение (17) выполнено в некоторый момент времени t_0 , то оно будет выполняться для решений системы (3) — (5) и при $t > t_0$. Отсюда следует, что, если предельные циклы существуют, то они лежат в плоскости, уравнением которой служит (17), и для их обнаружения достаточно рассмотреть лишь 2 уравнения вместо 3 первоначальных. С помощью критерия Бендиксона⁽⁴⁾ удалось показать, что предельные циклы отсутствуют при

$$\Delta\theta_1 + a\gamma\Delta\theta_2 < 2. \quad (18)$$

Тип стационарной точки в плоскости (17) определяется соотношениями

$$(p-1)^2 - 4r < 0, \quad r < 0 \quad \text{фокус}, \quad (19)$$

$$(p-1)^2 - 4r > 0, \quad r > 0 \quad \text{узел}, \quad (20)$$

$$(p-1)^2 - 4r = 0, \quad r > 0 \quad \text{центр}, \quad (21)$$

$$r < 0 \quad \text{седло}. \quad (22)$$

Система (3) — (5) имеет периодические решения в плоскости (17) в окрестности стационарного режима, если выполнено соотношение (21). Если выполнено соотношение (19), то колебания будут затухающими при $p-1 > 0$ и незатухающими при $p-1 < 0$.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
20 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Хим. пром., № 3, 193 (1960). ² М. Г. Слинько, А. Л. Муллер, Кинетика и катализ, 2, 467 (1961). ³ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967. ⁴ Б. П. Демидович, Лекции по математической теории устойчивости, «Наука», 1967.